

Мікро- та наноструктурні процеси в поверхневих шарах конструкційних сплавів за умов високоенергетичної обробки.

Микро- и наноструктурные процессы в поверхностных слоях конструкционных сплавов в условиях высокоэнергетической обработки.

Micro-and nanostructured processes in the surface layers of the structural alloys under conditions of the high-energy processing.

1. **Номер державної реєстрації теми - 0109U000406**
2. **Науковий керівник – д.ф.-м.н., проф. Волошко С.М., Волошко С.М., Voloshko Svitlana M.**
3. **Суть розробки, основні результати.**

(укр.)

Проведено комплекс експериментальних досліджень, результати яких дозволили встановити вплив режимів ультразвукової ударної обробки (УЗУО) на повітрі, в інертній атмосфері та середовищі рідкого азоту на мікротвердість, тонку мікроструктуру, фазовий та хімічний склад поверхневих шарів алюмінієвого сплаву Д16 та титанового сплаву ВТ6. Визначено, що максимальний ефект зміцнення при обробці на повітрі та в середовищах аргону та гелію не перевищує 200 %; для сплаву Д16 за малої тривалості ультразвукової дії характерним є істотне збільшення мікротвердості (ефект зміцнення), а для більш тривалої обробки – зниження мікротвердості до вихідних значень (ефект знеміцнення). Методику проведення ультразвукової ударної обробки в рідкому азоті за умов всебічного стискання зразка запропоновано вперше – ефект зміцнення сплаву Д16 досягає ~500 %, зменшення значень мікротвердості при збільшенні тривалості обробки не спостерігається. Кріодеформація обумовлює подрібнення вихідної структури сплаву до 15-20 нм при збереженні певної кількості зерен мікронних розмірів.

Відпрацьовано режими УЗУО для формування композиційних покриттів із підвищеною (до 5 разів) мікротвердістю за рахунок втілення до поверхневих шарів сплаву Д16 вуглецевих нанотрубок, дисперсних частинок Al_2O_3 , Ti, Ni, VC.

Виявлено фізичну природу змін хімічного складу приповерхневих шарів низьколегованої сталі під дією плазми газового розряду в різних середовищах. Визначено механізми іонно-індукованої поверхневої сегрегації елементів та аномального проникнення атомів із газорозрядної плазми в об'єм матеріалу. Запропоновано режими обробки для підвищення антикорозійних властивостей поверхні.

Визначено закономірності формування структури та хімічного складу приповерхневих шарів сплавів системи Co-Cr-Mo медичного призначення за умов лазерної обробки в різних середовищах. Встановлено, що неоднорідність хімічного складу по площині оплавленої поверхні пов'язана з різною швидкістю перекристалізації та поверхневою сегрегацією елементів сплаву під дією лазерного опромінення. Лазерна обробка сплавів Co-Cr-Mo в середовищі аргону призводить до утворення на поверхні періодичного кільцевого рельєфу, період хвиль якого залежить від густини потужності лазерного опромінення. Вперше виявлене формування нанокристалітів із віссю симетрії п'ятого порядку. Доведено, що основним чинником зниження значень електрохімічних потенціалів є формування на поверхні суцільного шару оксиду хрому Cr_2O_3 .

(рос.)

Проведен комплекс експериментальних досліджень, результати которых позволили установить влияние режимов ультразвуковой ударной обработки (УЗУО) на воздухе, в инертной атмосфере и среде жидкого азота на микротвердость, тонкую микроструктуру, фазовый и химический состав поверхностных слоев алюминиевого сплава Д16 и титанового сплава ВТ6. Определено, что максимальный эффект упрочнения при обработке на воздухе и в средах аргона и гелия не превышает 200%; для сплава Д16 при малой длительности ультразвукового воздействия характерным является существенное увеличение микротвердости (эффект упрочнения), а для более длительной обработки – снижения микротвердости до исходных значений (эффект разупрочнения). Методика проведения

ультразвуковой ударной обработки в жидком азоте при условии всестороннего сжатия образца предложена впервые – эффект упрочнения сплава Д16 достигает ~500 %, уменьшения значений микротвердости при увеличении длительности обработки не наблюдается. Криодеформация обуславливает измельчение исходной структуры сплава до 15-20 нм при сохранении определенного количества зерен микронных размеров.

Отработаны режимы УЗУО для формирования композиционных покрытий с повышенной (до 5 раз) микротвердостью за счет внедрения в поверхностные слои сплава Д16 углеродных нанотрубок, дисперсных частиц Al_2O_3 , Ti, Ni, BC.

Выявлена физическая природа изменений химического состава приповерхностных слоев низколегированной стали под действием плазмы газового разряда в разных средах. Определены механизмы ионно-индуцированной поверхностной сегрегации элементов и аномального проникновения атомов из газоразрядной плазмы в объем материала. Предложены режимы обработки для повышения антикоррозионных свойств поверхности.

Определены закономерности формирования структуры и химического состава приповерхностных слоев сплавов системы Co-Cr-Mo медицинского назначения в условиях лазерной обработки в разных средах. Установлено, что неоднородность химического состава в плоскости оплавленной поверхности связана с разной скоростью перекристаллизации и поверхностной сегрегацией элементов сплава под действием лазерного облучения. Лазерная обработка сплавов Co-Cr-Mo в среде аргона приводит к образованию на поверхности периодического кольцевого рельефа, период волн которого зависит от плотности мощности лазерного облучения. Впервые обнаружено формирование нанокристаллитов с осью симметрии пятого порядка. Доказано, что основным фактором снижения значений электрохимических потенциалов является формирование на поверхности сплошного слоя оксида хрома Cr_2O_3 .

(англ.)

The complex of the experimental studies which enabled us to establish the influence of the ultrasonic shock treatment (USST) regimes in the air, in an inert atmosphere and liquid nitrogen on microhardness, fine microstructure, phase and chemical composition of the aluminum alloy D16 and Ti6Al4V titanium alloy surface layers was performed. It was determined that the maximum effect of the hardening in the processing on the air and in argon and helium does not exceed 200% for alloy D16 at the short duration of ultrasound exposure is characterized by a significant increase in microhardness (strengthening effect), and for the longer handling - reduced to the initial values of the microhardness (loss of strength). USST technique in the liquid nitrogen with the full compression of the sample offered for the first time - the effect of the alloy D16 hardening was with ~ 500%; reduction of the microhardness values with increasing of the treatment duration was not observed. Cryodeformation causes crushing of the alloy to 15-20 nm, while maintaining a certain number of the micron size grains.

Worked of USST regimes for the composite coatings formation with a high (up to 5 times) microhardness through the introduction to the of D16 alloy surface layers of the carbon nanotubes, dispersed particles of Al_2O_3 , Ti, Ni or BC.

The physical nature of the changes in the chemical composition of the low-alloy steel surface layers under the influence of the gas-discharge plasma in different environments was revealed. Mechanisms of the ion-induced surface segregation of the elements and anomalous penetration of the atoms of a gas-discharge plasma in the bulk of the material was proposed. The treatment regimes to improve of the corrosion properties was determined.

The formation of the structure and chemical composition regularities of the medical Co-Cr-Mo alloys surface layers by laser treatment in the different environments was investigated. It is established that the heterogeneity of the chemical composition in the plane of the melted surface is associated with different rates of the recrystallization and the surface segregation of the alloy elements during laser irradiation. Laser treatment of the Co-Cr-Mo alloys in an argon atmosphere leads to the formation of the periodic surface relief ring, wave period depends on the power density of the laser irradiation. It was first observed the formation of the nanocrystallites with the

symmetry axis of the fifth order. It is proved that the main factor in reducing of the electrochemical potentials values on the surface is the formation of a continuous layer of the chromium oxide Cr_2O_3 .

4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності

Заявка на патент та свідоцтво на авторське право у стадії розробки.

5. Порівняння зі світовими аналогами.

Результати відповідають світовому рівню. Методика ультразвукової ударної обробки поверхневих шарів металевих сплавів в рідкому азоті не має аналогів у світовій практиці інженерії поверхні.

6. Економічна привабливість для просування на ринок

Застосування розроблених методик дозволить досягти:

- ефекту зміцнення поверхневих шарів від ~200 % до 500 % в залежності від режимів обробки;
- зниження тривалості процесів обробки поверхневих шарів матеріалу (час обробки не перевищує декількох хвилин);
- підвищення зносостійкості та корозійної стійкості в ~1,5 рази;
- зниження питомих енерговитрат (на ~30%).

7. Потенційні користувачі

Одержані в роботі наукові результати і встановлені фізичні закономірності мають практичний інтерес для створення методичних та наукових основ зміцнення поверхневих шарів конструкційних сплавів задля цілеспрямованого керування їх експлуатаційними характеристиками, а також для впровадження нових технологій обробки поверхні (в тому числі металевих сплавів медичного призначення).

Можливі користувачі: ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, підприємства авіаційної промисловості, машинобудування, приладобудування та багатьох інших галузей промисловості.

8. Стан готовності розробки

Відпрацьовані режими ультразвукової ударної обробки поверхневих шарів металевих сплавів в рідкому азоті та методики формування композиційних покриттів із підвищеною мікротвердістю (до 5 разів); розроблені практичні рекомендації щодо використання плазми газового розряду та лазерного опромінення в різних середовищах для підвищення корозійної стійкості поверхні металевих сплавів, в тому числі медичного призначення.

9. Існуючі результати впровадження

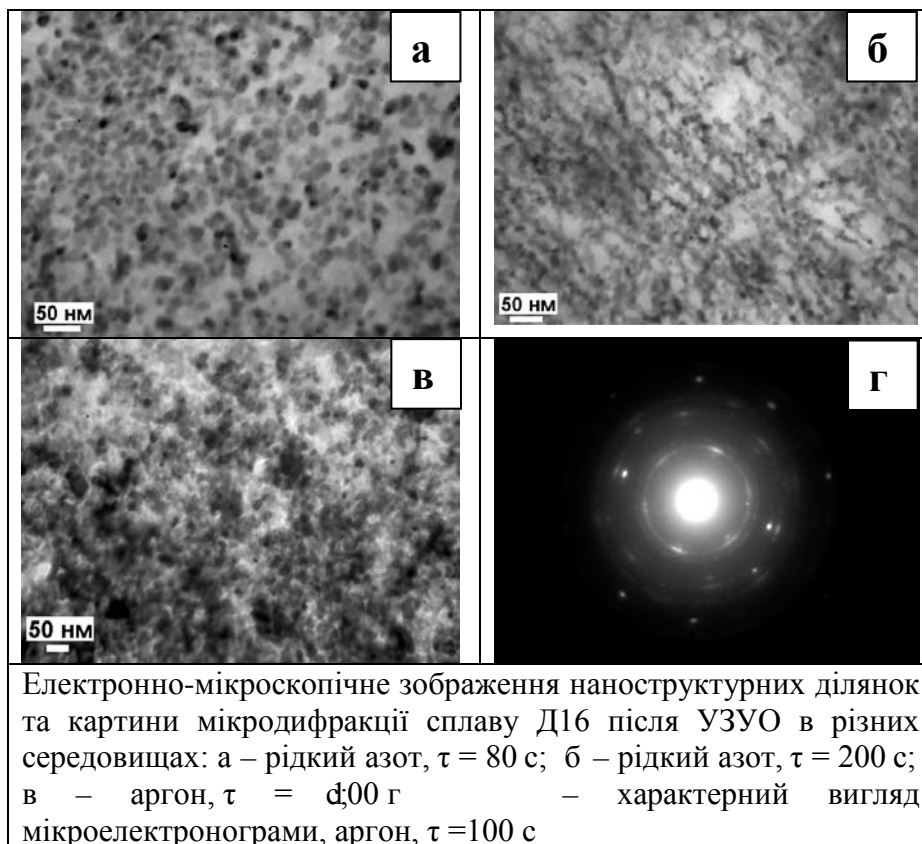
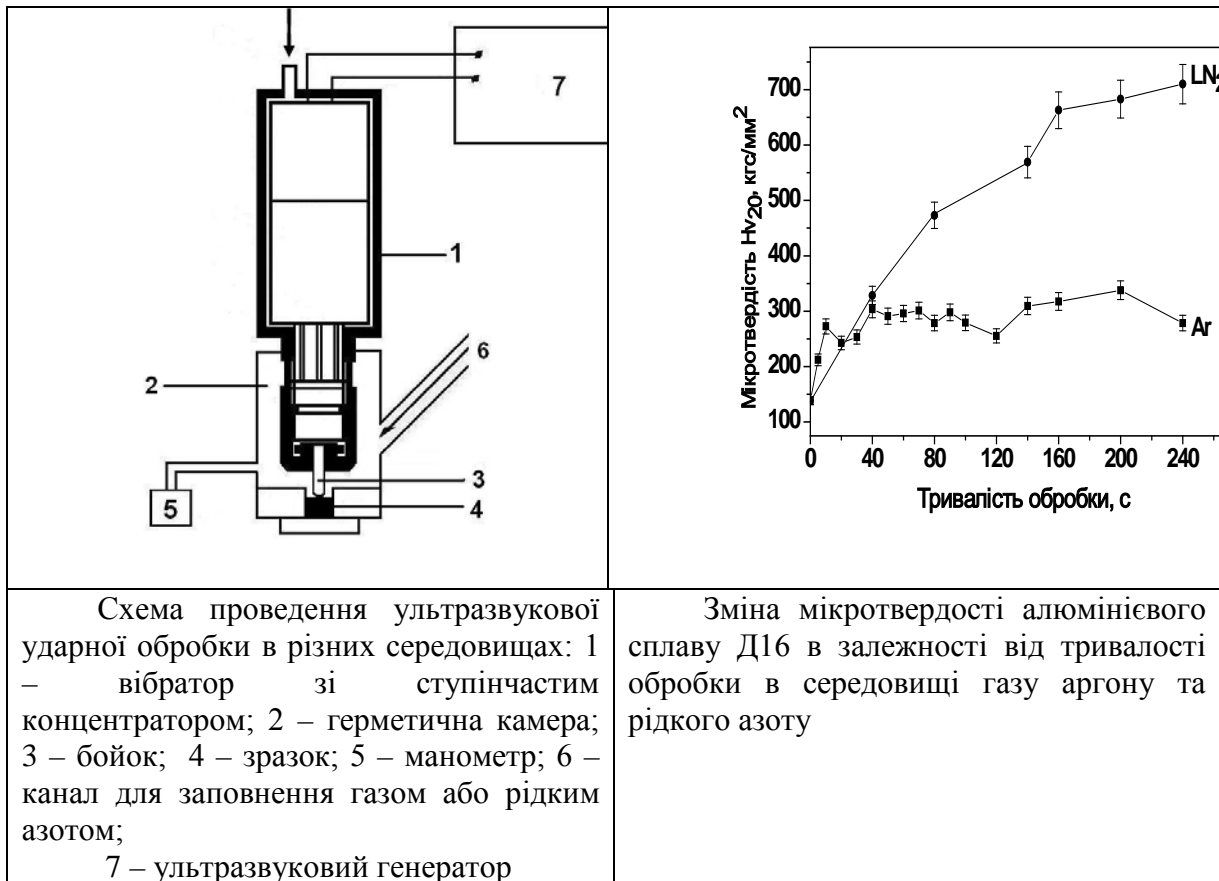
Результати роботи, розділи монографії «Дифузія в металевих плівках з мікро- та нанорозмірною структурою» та електронного підручника «Теорія тепло- та масопереносу в матеріалах» впроваджено в навчальний процес при викладанні дисципліни «Теорія тепло- і масопереносу в матеріалах». Впроваджено нові лекційні курси: «Інформаційні технології розв'язання фізико-технічних задач» та «Міждисциплінарні проблеми фізичного матеріалознавства». Новий білінгвальний курс лекцій “Computational material design” апробовано у Варшавському університеті технологій в рамках програми “Warsaw University of Technology Development Programme”.

Заплановане спільне використання одержаних результатів при розробці технології заліковування тріщин в зварних з'єднаннях методом ультразвукової ударної обробки з Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України.

За матеріалами роботи готується кандидатська дисертація «Структурно-фазові механізми зміцнення поверхні сплаву Д16 за умов ультразвукового ударного оброблення в різних середовищах».

10. Назва підрозділу, телефон, e-mail

НТУУ «КПІ», інженерно-фізичний факультет, кафедра фізики металів, тел. (044) 454-97-70, e-mail: voloshko@kpm.kpi.ua ; voloshko-s@yandex.ru



11. Перелік основних публікацій за матеріалами досліджень за період виконання

1. **Монографія.** Сидоренко С.І., Васильєв М.О., Волошко С.М. Дифузія в металевих плівках з мікро- та нанорозмірною структурою – Київ: Наукова думка, 2011. – 557 с.

2. **Електронний підручник.** С.І. Сидоренко, С.М. Волошко, С.О. Замулко, Г.Д. Холмська. «Теорія тепло- та масопереносу в матеріалах» (7,38 МБ; змістовна частина 250 с.).
3. Прокопенко Г.И., Березина А.Л., Волошко С.М., Котенко И.Е., Бурмак А.П. Упрочнение поверхности сплава Д16 при ультразвуковой ударной обработке// Металлофизика и новейшие технологии.- 2009. - т.32, №3. - С. 397-403.
4. Нищенко М.М., Волошко С.М., Філатова В.С., Тинькова А.А. Структурна та хемічна модифікація поверхні ступу Co-Cr-Mo опроміненням YAG:Nd-лазера// Металлофизика и новейшие технологии. - 2010. -т.32, №5. - С. 591-601.
5. С.І. Сидоренко, С.М. Волошко, І.Є. Котенко, А.П. Бурмак. Ультразвукова ударна обробка алюмінієвого сплаву Д16 в інертному середовищі та рідкому азоті// Металлофизика и новейшие технологи. - 2011. - 33, №11. - С. 36-44.
6. Г.І. Прокопенко, С.М. Волошко, І.Є. Котенко, А.П. Бурмак. Зміна мікротвердості алюмінієвого сплаву Д16 після ультразвукової ударної обробки//Наукові вісті НТУУ «КПІ». - 2009. - 65, №3. - С.42-46.
7. Н.С. Машовець, І.М. Пастух, В.Г. Каплун, С.М. Волошко. Обґрунтування практичного застосування модифікованих титанових сплавів//Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. - 2011. - №1. - С.15-18.
8. A. Rennie, S. Sidorenko, I. Kotenko, S. Voloshko, A. Oleshkevych. Diffusion phase formation in the nanofilms system//Defect and Diffusion Forum. - 2011. - Vols.309-310. - P.167-176.
9. Oleshkevych A.I., A.M. Gusak, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko. The Modeling of Oxide Growth Process on the Surface during the Diffusion in Thin Films in Conditions of “Oxygen Pump” Action//Ukr. J. Phys. - 2010. - Vol. 55, 9. - P.1003
10. Сидоренко С.М. Волошко, І.Є. Котенко, А.І. Олешкевич. Дифузійне фазоутворення в наноплівках системи Cu-Sn//Металлофизика и новейшие технологии. – 2010.-т.32, №10. - С.1389-1399.
11. V.F. Mitin, V.K. Lazarov, I. E. Kotenko, V.V. Mitin et al. Tailoring the electrical properties of Ge/GaAs by film deposition rate and preparation of fully compensated Ge films// Phys. Rev. - 2011. - В 84. - P. 125316.
12. E.V. Pashkova, E.D. Solovyova, I.E. Kotenko et al. Effect of preparation conditions on fractal structure and phase transformations in the synthesis of nanoscale M-type barium hexaferrite//Journal of Magnetism and Magnetic Materials.- 2011.- Vol. 323, Issue 20.- P. 2497-2503.
13. Філатов О.В., Иванова Н.Д., Стадник О.А. Структура, состав и свойства электрохимически синтезированных наноразмерных оксидов кобальта//Физикохимия поверхности и защита материалов. - т.46, N 3. - 2010. - С.292-295.
14. O.V. Filatov, A.E. Pogorelov, V.V. Nevdacha, A.F. Kravets. Preparation of heterogeneous film structures by thermally activated mass-transfer functional materials//Functional Materials. -Vol.16, No.3. - 2009. - P.339.
15. G.I. Prokopenko, M.A. Vasylyev, S.M. Voloshko, I.E. Kotenko, A.P. Burmak. Structural state of aluminium alloy D16 after ultrasonic shock treatment//Fifth International Young scientists and Post-graduates Conference “To High Technologies on the Base of Advanced Physical Materials Science Research and Computer Modeling”, 15-18 December 2010, Kyiv, Ukraine. - P. 101-102.
16. Прокопенко Г.И., Васильев М.А., Сидоренко С.И., Волошко С.М., Котенко И.Е., Бурмак А.П. Использование ультразвуковой ударной обработки для упрочнения поверхности алюминиевого сплава Д16//Тезисы докладов Шестой Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследование, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» МЕЕ-2010, 20-24 сентября 2010 г., Большая Ялта, Понизовка, Украина. - С.76.

17. S. Sidorenko, S. Voloshko, S. Zamulko, S. Konorev, E. Pavlova. Inclusions diffusive growth of new phase with a different geometrical form in the volumetric environment of supersaturated solid solution//International workshop "Grain boundary diffusion, stresses and segregation" DSS-2010, 1-4 June 2010, Moscow, Russian Federation. - P.74.
18. С.А. Котречко, А.В. Овсянников, А.В. Филатов. Объем критического зародыша локальной неустойчивости наноразмерного ОЦК кристалла// II Международная научная конференция Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина НАНО–2010, Киев, Украина, октябрь 2010. - С.208.
19. Васильев М.А., Волошко С.М., Котенко І.Е. Бурмак А.П. Вплив ударної пластичної деформації на мікротвердість, товщину модифікованого шару та структуру алюмінієвого сплаву Al2024//Тези доповідей міжнародної конференції "Матеріали для роботи в екстремальних умовах-3", 28.-29.12.10 Київ, Україна. - С. 188-190.
20. S.M. Voloshko, I.E. Kotenko, A.P. Burmak. Ultrasonic impact treatment of aluminium alloy d16 in inert environment and liquid nitrogen//International Conference Nanomaterials: Application & Properties 2011, Alushta, Crimea, Ukraine, September 27-30, 2011.
21. С.М. Волошко, І.Е. Котенко, А.П. Бурмак. Ультразвуковая ударная обработка алюминиевого сплава Д16//II Всеукраинская конференция молодых ученых «СММТ-2011», Киев, Украина, 16-18 ноября 2011.
22. Филатов А.В., Котречко С.А., Мазилова Т.И., Михайловский И.М., Овсянников А.В. Микромеханизмы, контролирующие уровень прочности металла в наноструктурном состоянии//IV международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», 25-28 октября 2011, Москва, ИМЕТ РАН. - С.234.
23. А.В. Филатов, С.А. Котречко, В.К. Носенко, А.В. Зацарная. Особенности разрушения аморфных и аморфнокристаллических сплавов//51 Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» 16-20 мая 2011, Харьков, Украина. - С.27.
24. A. V. Filatov, M. O. Danilov, N. D Ivanova., E. I. Boldirev, O. A. Stadnik. Nanostructural composites for power cells based on molybdenummodified carbon nanotubes//11th "Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells" International Conference, September 19th - 22th 2010, Brno, Czech Republic. - P. 211.